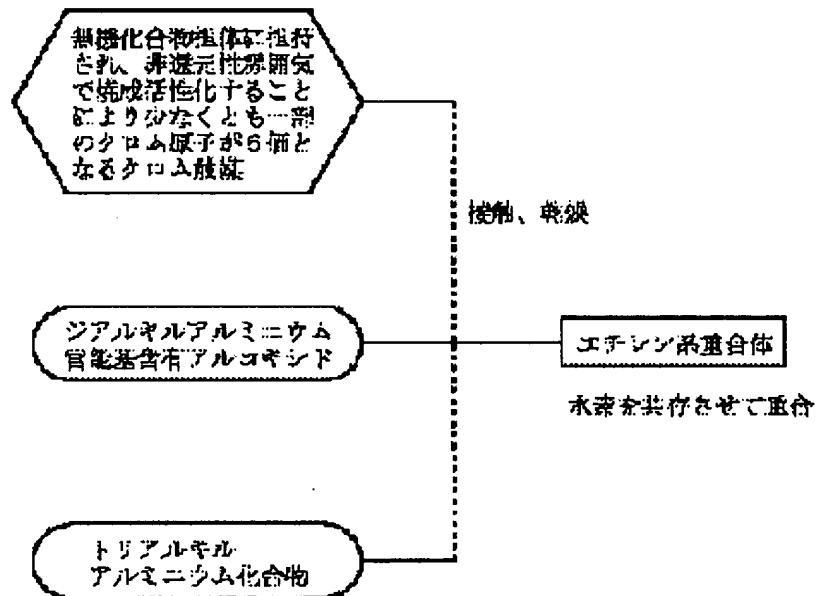


## MicroPatent® PatSearch FullText: Record 7 of 33

Search scope: JP (bibliographic data only); Full patent spec.

Years: 1991-2004

Text: inorganic Inventor(s): monoi



[Order This Patent](#)

[Family Lookup](#)

[Find Similar](#)

[Go to first matching text](#)

JP2002020412 (^) A

### CATALYST FOR ETHYLENE POLYMERIZATION, ETHYLENE POLYMER, AND METHOD FOR PRODUCING THE POLYMER

JAPAN POLYOLEFINS CO LTD

Inventor(s): MONOI HISASHI ; TORIGOE HIDENOBU

Application No. 2000207385 JP2000207385 JP, Filed 20000707, A1 Published 20020123 Published 20020123

**Abstract:** PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for highly efficiently producing an ethylene polymer suited for blow moldings, especially large blow moldings, excellent in creeping resistance and environmental stress cracking resistance(ESCR).

**SOLUTION:** There are provided a catalyst for ethylene polymerization comprising (A) a solid catalyst component prepared by allowing an inorganic (^) oxide support to carry a chromium compound at least a part of the chromium atoms of which can be converted into hexavalent chromium atoms when activated by firing in a non-reducing atmosphere, (B) a dialkylaluminum-functional- group- containing alkoxide, and (C) a trialkylaluminum; a method for producing an ethylene polymer by using the catalyst; and to obtain an ethylene polymer obtained by the method and suited for blow moldings.

**Int'l Class:** C08F004622; C08F01002

**Legal Status:** There is no Legal Status information available for this patent.

**Patents Citing this One:** No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent. **MicroPatent Reference Number:** 000379506

**COPYRIGHT:** (C) 2002JPO



Home



Search



List



First



Prev

Go to



Next



Last

---

For further information, please contact:  
[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

# Patent [19]

[11] Patent Number: 2002020412  
[45] Date of Patent: Jan. 23, 2002

---

## [54] CATALYST FOR ETHYLENE POLYMERIZATION, ETHYLENE POLYMER, AND METHOD FOR PRODUCING THE POLYMER

[21] Appl. No.: 2000207385 JP2000207385 JP

[22] Filed: Jul. 07, 2000

[51] Int. Cl.<sup>7</sup> C08F004622 ; C08F01002

### [57] ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for highly efficiently producing an ethylene polymer suited for blow moldings, especially large blow moldings, excellent in creeping resistance and environmental stress cracking resistance(ESCR).

SOLUTION: There are provided a catalyst for ethylene polymerization comprising (A) a solid catalyst component prepared by allowing an inorganic oxide support to carry a chromium compound at least a part of the chromium atoms of which can be converted into hexavalent chromium atoms when activated by firing in a non-reducing atmosphere, (B) a dialkylaluminum-functional- group- containing alkoxide, and (C) a trialkylaluminum; a method for producing an ethylene polymer by using the catalyst; and to obtain an ethylene polymer obtained by the method and suited for blow moldings.

\* \* \* \* \*

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-20412

(P2002-20412A)

(43)公開日 平成14年1月23日(2002.1.23)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 08 F 4/622  
10/02

識別記号

F I

C 08 F 4/622  
10/02

テマコード(参考)

4 J 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 34 頁)

(21)出願番号

特願2000-207385(P2000-207385)

(22)出願日

平成12年7月7日(2000.7.7)

(71)出願人 395018767

日本ポリオレフィン株式会社  
東京都港区虎ノ門一丁目26番5号

(72)発明者 物井 尚志

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 島越 秀信

大分県大分市大字中ノ洲2番地 日本ポリ  
オレフィン株式会社研究開発センター内

(74)代理人 100081086

弁理士 大家 邦久 (外1名)

最終頁に続く

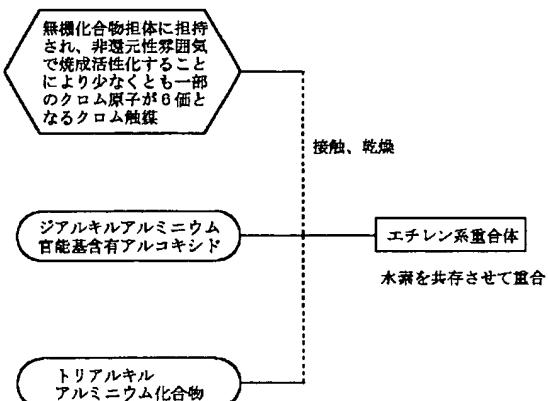
(54)【発明の名称】 エチレン系重合用触媒、エチレン系重合体およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐クリープ性およびE S C Rに優れた、プロ  
一成形製品、特に大型プロー成形製品に適したエチレン  
系重合体を効率よく製造す方法を提供する。

【解決手段】 非遷元性雰囲気で焼成活性化すること  
により少なくとも一部のクロム原子が6価となるクロム化  
合物を無機酸化物担体に担持してなる固体触媒成分

(A)、ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシ  
ド(B)およびトリアルキルアルミニウム(C)からなる  
エチレン系重合用触媒、その触媒を用いるエチレン系  
重合体の製造方法、およびその製造方法で得られるプロ  
ー成形製品に適したエチレン系重合体。



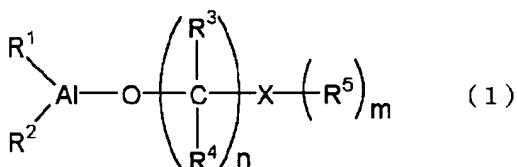
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分（A）、（B）および（C）からなるエチレン系重合用触媒：

- (A) 非還元性雰囲気で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となるクロム化合物を無機酸化物担体に担持してなる固体クロム触媒成分、
- (B) ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシド、
- (C) トリアルキルアルミニウム。

【請求項2】 成分（B）が一般式（1）

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1～18のアルキル基を表わし、

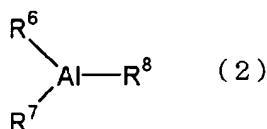
R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一であっても異なってもよく、各々水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は連結して環を形成していてもよく、

Xは酸素原子または窒素原子を表わし、nは1～12の整数であり、mはXが酸素原子の場合は1で、Xが窒素原子の場合は2であり、

R<sup>5</sup>は炭素原子数1～18のアルキル基または炭素原子数6～18のアリール基を表わし、R<sup>3</sup>またはR<sup>4</sup>と連結して環を形成していてもよく、またXが窒素原子の場合、Xと共に環を形成していてもよい。)で示されるジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドであり、

成分（C）が一般式（2）

【化2】



(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1～18のアルキル基を表わす。)で示されるトリアルキルアルミニウムである請求項1記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項3】 成分（A）の固体クロム触媒成分、成分（B）のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよび成分（C）のトリアルキルアルミニウムと接触させて得られる請求項1または2記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項4】 成分（A）の固体クロム触媒成分、不活性炭化水素溶媒中で成分（B）のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよび成分（C）のトリアルキルアルミニウムと接触させ、溶媒を除去し乾燥して

得られる請求項1乃至3のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項5】 成分（A）の固体クロム触媒成分、不活性炭化水素溶媒中で成分（B）のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドを接触させた後、成分

（C）のトリアルキルアルミニウムを接触させ、溶媒を除去し乾燥して得られる請求項1乃至4のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項6】 成分（A）の固体クロム触媒成分の比表面積が350m<sup>2</sup>/g以上である請求項1乃至5のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項7】 成分（A）の固体クロム触媒成分と成分（B）のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドと成分（C）のトリアルキルアルミニウムとの割合が下記（1）～（3）：

(1) 成分（A）のクロム原子に対する成分（B）または成分（C）のモル比が0.1～5、(2) 成分（A）のクロム原子に対する成分（B）および成分（C）の合計モル比が0.2～6、(3) 成分（B）に対する成分

（C）のモル比が0.1～1.0の関係を満たす請求項1乃至6のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【請求項8】 請求項1乃至7のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒を用い、水素を共存させてエチレンの重合を行なうことを特徴とするエチレン系重合体の製造方法。

【請求項9】 液相中の水素濃度（Hc；質量%）とエチレン濃度（ETc；質量%）とが下記式：

【数1】  $1.0 \times 10^{-6} \leq Hc / ETc \leq 1.0 \times 10^{-2}$   
の関係を満たす条件で液相重合を行なう請求項8記載のエチレン系重合体の製造方法。

【請求項10】 気相中の水素分圧（Hp；MPa）とエチレン分圧（ETc；MPa）とが下記式：

【数2】  $1.0 \times 10^{-4} \leq Hp / ETc \leq 1.0$   
の関係を満たす条件で気相重合を行なう請求項8記載のエチレン系重合体の製造方法。

【請求項11】 請求項8乃至10のいずれかに記載のエチレン系重合体の製造方法により得られる、HLMF Rが1～100g/10分、密度が0.935～0.955g/cm<sup>3</sup>のブロー成形製品用のエチレン系重合体。

【請求項12】 請求項8乃至10のいずれかに記載のエチレン系重合体の製造方法により得られる、HLMF Rが1～15g/10分、密度が0.940～0.950g/cm<sup>3</sup>の大型ブロー成形製品用のエチレン系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエチレン系重合用触媒およびエチレン系重合体の製造方法に関する。さらに詳しくは、無機酸化物担体に担持され、非還元性雰囲気で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となる固体クロム触媒成分、ジアルキルアルミ

ニウム官能基含有アルコキシドおよびトリアルキルアルミニウムからなるエチレン系重合用触媒、およびその触媒を用い、水素をエチレンと共に存させて重合を行なうエチレン系重合体の製造方法に関する。本発明で得られるエチレン系重合体は、耐クリープ性および耐環境応力亀裂（以下、E S C Rと略記することがある。）に優れ、プロー成形製品に適し、なかんずく大型プロー成形製品に適している。

#### 【0002】

【従来の技術】エチレン系重合体は、各種の成形品の樹脂材料として、一般に広く用いられているが、その成形方法と用途によって要求される特性が異なっている。例えば、射出成形法によって成形される製品には分子量が比較的低く、狭い分子量分布を有する重合体が適しているが、プロー成形やインフレーション成形などによって成形される製品には、分子量が比較的高く、分子量分布の広い重合体が適している。

【0003】従来より、無機酸化物担体に担持され、非還元性雰囲気で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となるクロム触媒（いわゆるフィリップス触媒）を用いることにより、プロー成形、特に大型プロー成形に適した広い分子量分布のエチレン系重合体が得られることは公知である。

【0004】しかしながら、近年、ガソリンタンク、大型ドラムのような大型プロー成形製品に適したエチレン系重合体については一層の高品質化が要望されている。上記のクロム触媒によって得られる広い分子量分布を有するエチレン系重合体を使用してプロー成形物を製造した場合、該成形物は耐クリープ性およびE S C Rが十分ではなく、両特性に優れた物性を要望する顧客の要求に対応できているとは言い難い。

【0005】特開昭51-17993号公報にはフィリップス触媒をヒドロカルビルアルミニウムヒドロカルビルオキシドで処理した触媒を用いてエチレン系重合体を得る方法が開示されているが、ヒドロカルビルアルミニウムヒドロカルビルオキシドによる処理方法は明示されていない。また、分子量を制御するために重合時に水素を共存させているものの、水素導入により得られた重合体の耐クリープ性およびE S C Rを向上させることについては開示されていない。

【0006】無機酸化物担体に担持され、非還元性雰囲気で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となるクロム触媒（フィリップス触媒）に有機アルミニウム化合物を組み合わせてエチレン系重合体を得る方法はよく知られている。特公昭36-22144号公報にはフィリップス触媒による重合時にトリアルキルアルミニウムを添加するかトリアルキルアルミニウムで処理した触媒を用いてエチレン系重合体を得る方法が開示されているが、重合時に水素を共存させて得られた重合体の耐クリープ性およびE S C Rを向上させることについて

ては開示されていない。

【0007】さらに、特開平2-105806号公報にはフィリップス触媒と二種類の有機アルミニウム化合物（A1-O-A1結合を含む変性有機アルミニウム化合物およびヒドロカルビルアルミニウムヒドロカルビルオキシド）からなる触媒、特開平2-185506号公報にもフィリップス触媒と二種類の有機アルミニウム化合物（A1-O-A1結合を含む変性有機アルミニウム化合物およびSi-O-A1結合を有する有機アルミニウム化合物）からなる触媒を用いてエチレン系重合体を得る方法が開示されている。これらの方法では分子量を制御するために重合時に水素を共存させているものの、水素導入により得られた重合体の耐クリープ性およびE S C Rを向上させることに関しては何も開示していない。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記問題点を解消して、耐クリープ性およびE S C Rに優れた、特にプロー成形製品に適し、なかんずく大型プロー成形製品に適したエチレン系重合体を効率よく製造する触媒及びその触媒を用いたエチレン系重合体の製造方法を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、無機酸化物担体に担持され、非還元性雰囲気で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となる固体クロム触媒成分、ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよびトリアルキルアルミニウムからなる触媒を用い、水素をエチレンと共に存させて重合を行なうエチレン系重合体の製造方法により前記課題を解決した。

【0010】すなわち、本発明は、下記〔1〕～〔7〕のエチレン系重合用触媒、〔8〕～〔10〕のエチレン系重合体の製造方法、及び〔11〕～〔12〕のプロー成形製品用のエチレン系重合体を提供するものである。

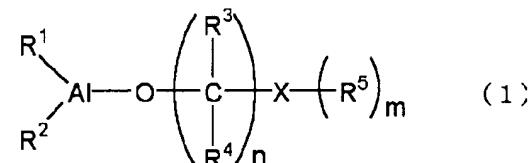
【0011】〔1〕 下記成分（A）、（B）および（C）からなるエチレン系重合用触媒：

（A）非還元性雰囲気で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となるクロム化合物を無機酸化物担体に担持してなる固体クロム触媒成分、

（B）ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシド、（C）トリアルキルアルミニウム。

【0012】〔2〕 成分（B）が一般式（1）

【化3】

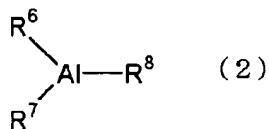


（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよく、炭

素原子数1～18のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一であっても異なってもよく、各々水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は連結して環を形成していてもよく、Xは酸素原子または窒素原子を表わし、nは1～12の整数であり、mはXが酸素原子の場合は1で、Xが窒素原子の場合は2であり、R<sup>5</sup>は炭素原子数1～18のアルキル基または炭素原子数6～18のアリール基を表わし、R<sup>3</sup>またはR<sup>4</sup>と連結して環を形成していてもよく、またXが窒素原子の場合、Xと共に環を形成していてもよい。)で示されるジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドであり、成分

(C) が一般式(2)

【化4】



(式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1～18のアルキル基を表わす。)で示されるトリアルキルアルミニウムである前記[1]記載のエチレン系重合用触媒。

【0013】[3] 成分(A)の固体クロム触媒成分を、成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよび成分(C)のトリアルキルアルミニウムと接触させて得られる前記[1]または[2]記載のエチレン系重合用触媒。

[4] 成分(A)の固体クロム触媒成分を、不活性炭化水素溶媒中で成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよび成分(C)のトリアルキルアルミニウムと接触させ、溶媒を除去し乾燥して得られる前記[1]乃至[3]のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【0014】[5] 成分(A)の固体クロム触媒成分を、不活性炭化水素溶媒中で成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドを接触させた後、成分(C)のトリアルキルアルミニウムを接触させ、溶媒を除去し乾燥して得られる前記[1]乃至[4]のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

[6] 成分(A)の固体クロム触媒成分の比表面積が350m<sup>2</sup>/g以上である前記[1]乃至[5]のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【0015】[7] 成分(A)の固体クロム触媒成分と成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドと成分(C)のトリアルキルアルミニウムとの割合が下記(1)～(3)：

(1) 成分(A)のクロム原子に対する成分(B)または成分(C)のモル比が0.1～5、(2) 成分(A)のクロム原子に対する成分(B)および成分(C)の合計モル比が0.2～6、(3) 成分(B)に対する成分

(C) のモル比が0.1～1.0の関係を満たす前記[1]乃至[6]のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒。

【0016】[8] 前記[1]乃至[7]のいずれかに記載のエチレン系重合用触媒を用い、水素を共存させてエチレンの重合を行なうことを特徴とするエチレン系重合体の製造方法。

【0017】[9] 液相中の水素濃度(Hc；質量%)とエチレン濃度(ETc；質量%)とが下記式：

【数3】 $1.0 \times 10^{-6} \leq H_c / ET_c \leq 1.0 \times 10^{-2}$   
の関係を満たす条件で液相重合を行なう前記[8]記載のエチレン系重合体の製造方法。

【0018】[10] 気相中の水素分圧(Hp；MPa)とエチレン分圧(ETp；MPa)とが下記式：

【数4】 $1.0 \times 10^{-4} \leq H_p / ET_p \leq 1.0$

の関係を満たす条件で気相重合を行なう前記[8]記載のエチレン系重合体の製造方法。

【0019】[11] 前記[8]乃至[10]のいずれかに記載のエチレン系重合体の製造方法により得られる、HLMFRが1～100g/10分、密度が0.935～0.955g/cm<sup>3</sup>のブロー成形製品用のエチレン系重合体。

【12】前記[8]乃至[10]のいずれかに記載のエチレン系重合体の製造方法により得られる、HLMFRが1～15g/10分、密度が0.940～0.950g/cm<sup>3</sup>の大型ブロー成形製品用のエチレン系重合体。

【0020】以下、本発明を具体的に説明する。

【成分(A)：固体クロム触媒成分】本発明の固体クロム触媒成分成分(A)は、無機酸化物担体に担持され、非還元性雰囲気で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となる固体クロム触媒成分であり、一般にフィリップス触媒として知られ公知のものである。この触媒の概要はM. P. McDaniel著, Advances in Catalysis, Volume33, 47頁, 1985年, Academic Press Inc.、M. P. McDaniel著, Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2400頁, 1997年, VCH、M. B. Welchら著, Handbook of Polyolefins : Synthesis and Properties, 21頁, 1993年, Marcel Dekker等の文献に記載されている。

【0021】無機酸化物担体としては、周期律表第2、4、13または14族の金属の酸化物が好ましい。具体的には、マグネシア、チタニア、ジルコニア、アルミナ、シリカ、トリア、シリカーチタニア、シリカージルコニア、シリカーアルミナまたはこれらの混合物が挙げられる。中でもシリカ、シリカーチタニア、シリカージルコニア、シリカーアルミナが好ましい。シリカーチタニア、シリカージルコニア、シリカーアルミナの場合、シリカ以外の金属成分としてチタン、ジルコニウムまたはアルミニウム原子が0.2～10%、好ましくは0.5～7%、さらに好ましくは1～5%含有されたものが用いられる。これらの成分(A)に適する担体の製法、物理的

性質、特徴は、C. E. Marsden著、*Preparation of Catalysts, Volume V*, 215頁, 1991年, Elsevier Science Publishers、C. E. Marsden著、*Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, Volume 21*, 193頁, 1994年等の文献に記載されている。

【0022】本発明においては、後述する非還元性雰囲気での焼成活性化後に成分(A)の比表面積が350m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは370m<sup>2</sup>/g以上、さらに好ましくは400m<sup>2</sup>/g以上となるよう担体を選択することが好ましい。比表面積が350m<sup>2</sup>/g未満の場合、成分(A)のクロム原子に対する成分(B)および成分(C)の合計モル比が高くなるにつれてエチレン重合活性の低下が起こりやすくなる。

【0023】細孔体積としては、一般的な成分(A)に用いられる担体と同様に0.5~3.0cm<sup>3</sup>/g、好ましくは0.7~2.7cm<sup>3</sup>/g、さらに好ましくは1.0~2.5cm<sup>3</sup>/gの範囲のものが用いられる。平均粒径としては、一般的な成分(A)に用いられる担体と同様に10~200μm、好ましくは20~150μm、さらに好ましくは30~100μmの範囲のものが用いられる。上記無機酸化物担体にクロム化合物を担持させる。

【0024】クロム化合物としては、担持後に非還元性雰囲気で焼成活性化することにより少なくとも一部のクロム原子が6価となる化合物であればよく、酸化クロムをはじめ、クロムのハロゲン化物、オキシハロゲン化物、クロム酸塩、重クロム酸塩、硝酸塩、カルボン酸塩、硫酸塩、クロムー1, 3-ジケト化合物、クロム酸エステル等が挙げられる。具体例としては三酸化クロム、三塩化クロム、塩化クロミル、クロム酸カリウム、クロム酸アンモニウム、重クロム酸カリウム、硝酸クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、トリス(2-エチルヘキサノエート)クロム、クロムアセチルアセトネート、ビス(tert-ブチル)クロメート等が挙げられ、中でも三酸化クロム、酢酸クロム、クロムアセチルアセトネートが好ましい。酢酸クロム、クロムアセチルアセトネートのような有機基を有するクロム化合物を用いた場合でも、後述する非還元性雰囲気での焼成活性化によって有機基部分は燃焼し、最終的には三酸化クロムを用いた場合と同様に無機酸化物担体表面の水酸基と反応し、少なくとも一部のクロム原子が6価となってクロム酸エステルの構造で固定化されることが知られている(V. J. Ruddickら著, *J. Phys. Chem.*, Volume 100, 11062頁, 1996年、S. M. Augustineら著, *J. Catal.*, Volume 161, 641頁, 1996年)。

【0025】無機酸化物担体への上記クロム化合物の担持は、含浸、溶媒留去、昇華等の公知の方法によって行なうことができ、使用するクロム化合物の種類によって適当な方法を用いればよい。担持するクロム化合物の量は、クロム原子として担体に対して0.2~2.0%、好ましくは0.3~1.7%、さらに好ましくは0.5~1.5%である。

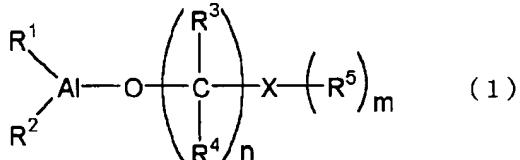
【0026】クロム化合物の担持後に焼成して活性化処理を行なう。活性化処理は水分を実質的に含まない非還元性雰囲気、例えば酸素または空気下で行なわれるが、不活性ガスが共存していてもよい。好ましくは、モレキュラーシーブス等を流通させ十分に乾燥した空気を用い、流動状態下で行なう。焼成活性化は、400~900℃、好ましくは450~850℃、さらに好ましくは500~800℃の温度にて30分~48時間、好ましくは1時間~24時間、さらに好ましくは2時間~12時間行なう。これにより無機酸化物担体に担持されたクロム化合物のクロム原子の少なくとも一部が6価に酸化され、担体上に化学的に固定される。

【0027】以上により固体クロム触媒成分(A)が得られるが、本発明では、クロム化合物担持前またはクロム化合物担持後の焼成活性化前にチタンテトライソプロポキシドのようなチタンアルコキシド類、ジルコニウムテトラブロキシドのようなジルコニウムアルコキシド類、アルミニウムトリブロキシドのようなアルミニウムアルコキシド類、トリアルキルアルミニウムのような有機アルミニウム類、ジアルキルマグネシウムのような有機マグネシウム類などに代表される金属アルコキシド類もしくは有機金属化合物やケイフッ化アンモニウムのようなフッ素含有塩類等を添加してエチレン重合活性、α-オレフィンとの共重合性や得られるエチレン系重合体の分子量、分子量分布を調節する公知の方法を併用してもよい。これらの金属アルコキシド類もしくは有機金属化合物は非還元性雰囲気での焼成活性化によって有機基部分は燃焼し、チタニア、ジルコニア、アルミナまたはマグネシアのような金属酸化物に酸化されて触媒中に含まれる。また、フッ素含有塩類の場合は無機酸化物担体がフッ素化される。

【0028】これらの方法は、C. E. Marsden著、*Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications, Volume 21*, 193頁, 1994年、T. Pullukatら著, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Volume 18, 2857頁, 1980年、M. P. McDanielら著, *J. Catal.*, Volume 82, 118頁, 1983年、特公昭64-6207号公報、特開昭57-198705号公報、特公平4-10483号公報、特公昭44-25695号公報、特開昭52-96686号公報、特開昭53-39992号公報、特開昭49-38986号公報等の文献に記載されている。

【0029】[成分(B)：ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシド] 本発明で用いる成分(B)のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドは、アルコキシ基、アリールオキシ基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ピロリジニル基、ピペリジニル基等の官能基を含むアルコキシド基を有するジアルキルアルミニウム化合物であり、中でも一般式(1)

【化5】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1～18のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は同一であっても異なってもよく、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基を表わし、R<sup>3</sup>とR<sup>4</sup>は連結して環を形成していてもよく、Xは酸素原子または窒素原子を表わし、nは1～12の整数であり、mはXが酸素原子の場合は1、Xが窒素原子の場合2であり、R<sup>5</sup>は炭素原子数1～18のアルキル基または炭素原子数6～18のアリール基を表わし、R<sup>3</sup>またはR<sup>4</sup>と連結して環を形成していてもよい。また、Xが窒素原子の場合、R<sup>5</sup>はXを含む環を形成していてもよい。)で示されるジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドが好ましい。この化合物は、従来技術においては単独でも、あるいは他の有機アルミニウム化合物と一緒に用いられる形でも、フィリップス触媒と組み合わせて用いられた例は無く、本発明の最も重要なポイントの一つである。本発明においてジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドの代わりに、従来技術で用いられているような官能基を含有しないジアルキルアルミニウムアルコキシドを用いた場合、水素をエチレンと共存させる重合条件下でも、ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドを用いた場合に比べ、耐クリープ性およびE S C Rが劣る。この理由の詳細は不明であるが、成分(B)の官能基部分がクロム活性点に配位し、活性点の反応性を変えているためと考えられる。

【0030】 $R^1$ 、 $R^2$ の具体例としては、メチル、エチル、 $n$ -ブロピル、イソブロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどが挙げられる。 $R^3$ 、 $R^4$ の具体例としては、水素、メチル、エチル、 $n$ -ブロピル、イソブロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどが挙げられる。 $R^3$ と $R^4$ が連結して環を形成している場合の具体例としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチルなどが挙げられる。 $R^5$ の具体例としては、メチル、エチル、 $n$ -ブロピル、イソブロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、アントラセニルなどが挙げられる。 $R^5$ が $R^3$ または $R^4$ と連結して環を形成している場合の具体例としては、テトラヒドロフラニル、テトラヒドロピラニル、ピロリジニル、ピペリジニルなどが挙げられる。Xが窒素原子の場合に $R^5$ がXを含む環を形成している場合の具体例としては、ピロリジニル、ピペリジニルなどが挙げられる。

【0031】HLMFRが1～15g／10分、密度が0.940～0.950g/cm<sup>3</sup>の大型プロー成形製品用のエチレン系重合体が得られるエチレン系重合体成分（B）の具体例としては、ジアルキルアルミニウムアルコキシアルコキシド、ジアルキルアルミニウムアリールオキシアルコキシド、ジアルキルアルミニウムテトラヒドロフラノキシド、ジアルキルアルミニウムテトラヒドロピラノキシド、ジアルキルアルミニウムテトラヒドロフラニルアルコキシド、ジアルキルアルミニウムテトラヒドロピラニルアルコキシド、ジアルキルアルミニウムジアルキルアミノアルコキシド、ジアルキルアルミニウムジアリールアミノアルコキシド、ジアルキルアルミニウム-N-アルキルピロリジノキシド、ジアルキルアルミニウム-N-アルキルピペリジノキシド、ジアルキルアルミニウム-N-アルキルピロリジニルアルコキシド、ジアルキルアルミニウム-N-アルキルピペリジニルアルコキシド、ジアルキルアルミニウム-1-ピロリジンアルコキシド、ジアルキルアルミニウム-1-ピペリジンアルコキシドが挙げられ、中でもジアルキルアルミニウムアルコキシアルコキシド、ジアルキルアルミニウムテトラヒドロフラニルアルコキシド、ジアルキルアルミニウムジアルキルアミノアルコキシド、ジアルキルアルミニウム-1-ピロリジンアルコキシドが好ましい。

【0032】ジアルキルアルミニウムアルコキシアルコキシドの具体例としては、ジメチルアルミニウムメトキシエトキシド、ジメチルアルミニウムメトキシn-ブロポキシド、ジメチルアルミニウムメトキシn-ブロキシド、ジメチルアルミニウムメトキシヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウムメトキシオクチルオキシド、ジメチルアルミニウムエトキシエトキシド、ジメチルアルミニウムエトキシn-ブロポキシド、ジメチルアルミニウムエトキシn-ブロキシド、ジメチルアルミニウムエトキシヘキシルオキシド、

【0033】ジメチルアルミニウムエトキシオクチルオキシド、ジメチルアルミニウムn-プロポキシエトキシド、ジメチルアルミニウムn-プロポキシn-プロポキシド、ジメチルアルミニウムn-プロポキシn-ブトキシド、ジメチルアルミニウムn-ブロポキシヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウムn-ブロポキシオクチルオキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシエトキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシn-ブロポキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシn-ブトキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウムイソプロポキシオクチルオキシド、ジメチルアルミニウムn-ブトキシエトキシド、ジメチルアルミニウムn-ブトキシn-ブロポキシド、ジメチルアルミニウムn-ブトキシn-ブトキシド、

【0034】ジメチルアルミニウムn-ブトキシヘキシリオキシド、ジメチルアルミニウムn-ブトキシオクチ









ドロフラニルエトキシド、

【0061】ジオクチルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジオクチルアルミニウム-3-テトラヒドロフラニルエトキシドなどが挙げられ、中でも、ジメチルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジエチルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジn-プロピルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジn-ブチルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジイソブチルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジヘキシルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシド、ジオクチルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシドが好ましい。

【0062】ジアルキルアルミニウムテトラヒドロピラニルアルコキシドの具体例としては、ジメチルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジメチルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジエチルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジエチルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジn-プロピルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジn-プロピルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジn-ブチルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジn-ブチルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジイソブチルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジイソブチルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジヘキシルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジヘキシルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジオクチルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジオクチルアルミニウム-2-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジメチルアルミニウム-3-テトラヒドロピラニルメトキシド、

【0064】ジメチルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジメチルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジエチルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジエチルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジn-プロピルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジn-プロピルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジn-ブチルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジn-ブチルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジイソブチルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジイソブチルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジヘキシルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジヘキシルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルエトキシド、ジオクチルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルメトキシド、ジオクチルアルミニウム-4-テトラヒドロピラニルエトキシドなどが挙げられる。

【0065】ジアルキルアルミニウムジアルキルアミノアルコキシドの具体例としては、ジメチルアルミニウムジメチルアミノエトキシド、ジメチルアルミニウムジメチルアミノn-プロポキシド、ジメチルアルミニウムジメチルアミノn-ブトキシド、ジメチルアルミニウムジメチルアミノヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウムジメチルアミノオクチルオキシド、ジメチルアルミニウムジエチルアミノエトキシド、ジメチルアルミニウムジエチルアミノn-プロポキシド、ジメチルアルミニウムジエチルアミノn-ブトキシド、ジメチルアルミニウムジエチルアミノヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウムジエチルアミノオクチルオキシド、ジメチルアルミニウムジn-プロピルアミノエトキシド、

【0067】ジメチルアルミニウムジイソブチルアミノエトキシド、ジメチルアルミニウムジイソブチルアミノ-n-プロポキシド、ジメチルアルミニウムジイソブチル



















ミニウムー1ーピロリジンオクチルオキシド、ジオクチルアルミニウムー1ーピロリジンエトキシド、ジオクチルアルミニウムー1ーピロリジンnープロポキシド、ジオクチルアルミニウムー1ーピロリジンーブトキシド、ジオクチルアルミニウムー1ーピロリジンヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウムー1ーピロリジンオクチルオキシドなどが挙げられ、中でもジメチルアルミニウムー1ーピロリジンエトキシド、ジエチルアルミニウムー1ーピロリジンエトキシド、ジnープロピルアルミニウムー1ーピロリジンエトキシド、ジnーブチルアルミニウムー1ーピロリジンエトキシド、ジイソブチルアルミニウムー1ーピロリジンエトキシド、ジヘキシルアルミニウムー1ーピロリジンエトキシド、ジオクチルアルミニウムー1ーピロリジンエトキシドが好ましい。

【0126】ジアルキルアルミニウムー1ーピペリジンアルコキシドの具体例としては、ジメチルアルミニウムー1ーピペリジンエトキシド、ジメチルアルミニウムー1ーピペリジンnープロポキシド、ジメチルアルミニウムー1ーピペリジンーブトキシド、ジメチルアルミニウムー1ーピペリジンヘキシルオキシド、ジメチルアルミニウムー1ーピペリジンオクチルオキシド、ジエチルアルミニウムー1ーピペリジンエトキシド、ジエチルアルミニウムー1ーピペリジンnープロポキシド、

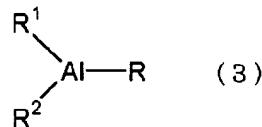
【0127】ジエチルアルミニウムー1ーピペリジンnーブトキシド、ジエチルアルミニウムー1ーピペリジンヘキシルオキシド、ジエチルアルミニウムー1ーピペリジンオクチルオキシド、ジnープロピルアルミニウムー1ーピペリジンエトキシド、ジnープロピルアルミニウムー1ーピペリジンnープロポキシド、ジnープロピルアルミニウムー1ーピペリジンnーブトキシド、ジnープロピルアルミニウムー1ーピペリジンヘキシルオキシド、ジnープロピルアルミニウムー1ーピペリジンヘキシルオキシド、ジnープロピルアルミニウムー1ーピペリジンオクチルオキシド、

【0128】ジイソブチルアルミニウムー1ーピペリジンエトキシド、ジイソブチルアルミニウムー1ーピペリジンnープロポキシド、ジイソブチルアルミニウムー1ーピペリジンnーブトキシド、ジイソブチルアルミニウムー1ーピペリジンヘキシルオキシド、ジイソブチルアルミニウムー1ーピペリジンオクチルオキシド、ジヘキシルアルミニウムー1ーピペリジンエトキシド、ジヘキシルアルミニウムー1ーピペリジンnープロポキシド、ジヘキシルアルミニウムー1ーピペリジンnーブトキシド、ジヘキシルアルミニウムー1ーピペリジンヘキシルオキシド、ジヘキシルアルミニウムー1ーピペリジンオクチルオキシド、ジオクチルアルミニウムー1ーピペリ

ジンエトキシド、ジオクチルアルミニウムー1ーピペリジンnープロポキシド、ジオクチルアルミニウムー1ーピペリジンnーブトキシド、ジオクチルアルミニウムー1ーピペリジンヘキシルオキシド、ジオクチルアルミニウムー1ーピペリジンオクチルオキシドなどが挙げられる。

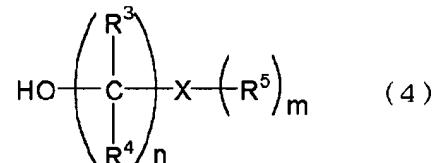
【0129】これら成分(B)は、以下の一般式(3)で示されるトリアルキルアルミニウム

【化6】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は一般式(1)の場合と同じであり、RはR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>と同一であっても異なってもよく、炭素原子数1~18のアルキル基を表わす。)と以下の一般式(4)で示される官能基含有アルコール

【化7】



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、X、n、mは一般式(1)の場合と同じ意味を表わす。)を反応させることによって容易に得られる。

【0130】すなわち、一般式(3)のーRと一般式(4)のーOHの水素が反応して炭化水素RHとなって抜けることにより成分(B)が生成する。この反応はT. Moleら著、Organometallic Compounds, 1972年、Elsevier Publishing Companyに詳しく述べられている。例えば、トリnーブチルアルミニウムとメトキシエタノールを反応させることにより、ジnーブチルアルミニウムメトキシエトキシドが得られる。この反応はベンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素溶媒中で行なうのが好ましい。

【0131】一般式(3)のトリアルキルアルミニウムおよび一般式(4)の官能基含有アルコールの反応溶媒中の濃度は任意であるが、1mol/l以下が好ましい。一般式(3)のトリアルキルアルミニウムと一般式(4)の官能基含有アルコールとの反応は、両者のモル比1.1:0.9~0.9:1.1、好ましくは1.05:0.95~0.95:1.05で行なう。

【0132】反応温度は-78°C~溶媒の沸点、好ましくは0°C~溶媒の沸点、さらに好ましくは30°C~溶媒の沸点、反応時間は5分以上、好ましくは30分以上、さらに好ましくは1時間以上である。反応終了後に減圧

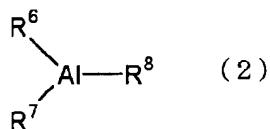
下または留去により溶媒を除去してもよいが、溶媒を除去せずに溶液のまま用いることが好ましい。

【0133】成分（B）を接触させずに成分（C）のみを接触させた場合には、水素をエチレンと共存させる重合条件下で、成分（B）および成分（C）を全く接触させない場合に比べて活性および耐環境応力亀裂（E S C R）は向上するものの、耐クリープ性は向上しない。この理由の詳細は不明であるが、本触媒において成分

（B）は特定の分子量域に適度な長さまたは数の長鎖分岐を導入する働きを持つため、あるいはゲル透過クロマトグラフ（G P C）では検出が困難な極少量の超高分子量成分を作る働きを持つためと考えられる。

【0134】〔成分（C）：トリアルキルアルミニウム〕本発明で用いる成分（C）のトリアルキルアルミニウムは、一般式（2）

【化8】



（式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>は同一であっても異なってもよく、炭素原子数1～18のアルキル基を表わす。）で示されるトリアルキルアルミニウムである。R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>の具体例としては、メチル、エチル、n-ブロピル、n-ブチル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどが挙げられる。

【0135】トリアルキルアルミニウムの具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-ブロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられ、中でもトリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムが好ましい。

【0136】成分（C）を接触させずに成分（B）のみを接触させた場合には、成分（B）および成分（C）を全く接触させない場合に比べ、重合活性が大きく低下し、水素をエチレンと共存させる重合条件下で、耐クリープ性は向上するものの、E S C Rは向上しない。この理由の詳細は不明であるが、成分（C）は本触媒において、α-オレフィンとの共重合による短鎖分岐の分布を変える働きを持つためと考えられる。

【0137】〔触媒〕本発明では、焼成し活性化した後、成分（A）の固体クロム触媒成分を、成分（B）のジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよび成分（C）のトリアルキルアルミニウムと接触させた触媒によりエチレン系重合体を製造する。成分（B）および成分（C）の接触は、（a）成分（A）、成分（B）および成分（C）を別々に重合反応器中に導入し、エチ

レンの存在下または非存在下、重合反応器内で接触を行なう方法、（b）成分（A）および成分（B）を予め接触させ、該接触物と成分（C）を別々に重合反応器中に導入し、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器内で接触を行なう方法、（c）成分（A）および成分（C）を予め接触させ、該接触物と成分（B）を別々に重合反応器中に導入し、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器内で接触を行なう方法、（d）成分（A）、成分（B）および成分（C）を予め接触させ、該接触物をエチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法などいずれの方法でもよいが、これらの中でも（d）の方法が好ましい。

【0138】さらに（d）の方法としては、（d-1）成分（A）、成分（B）および成分（C）を不活性炭化水素溶媒中で接触させ、そのままエチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法、（d-2）成分（A）、成分（B）および成分（C）を不活性炭化水素溶媒中で接触させ、さらに溶媒を除去して乾燥した触媒とした後、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法などいずれでもよいが、（d-2）の方法が好ましい。

【0139】さらに（d-2）の方法としては、（d-2-1）不活性炭化水素溶媒中で成分（A）に成分（B）を接触させた後、次に成分（C）を接触させ、さらに溶媒を除去し乾燥した触媒とした後、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法、（d-2-2）不活性炭化水素溶媒中で成分（A）に成分（C）を接触させた後、次に成分（B）を接触させ、さらに溶媒を除去して乾燥した触媒とした後、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法、（d-2-3）不活性炭化水素溶媒中で成分（A）に成分（B）と成分（C）の混合物を接触させ、さらに溶媒を除去して乾燥した触媒とした後、エチレンの存在下または非存在下、重合反応器中に導入する方法などいずれでもよいが、（d-2-1）の方法が好ましい。

【0140】接触させる成分（B）および成分（C）の量的関係は、下記(1)ないし(3)の条件を全て満たす範囲内である。

(1)クロム原子に対するモル比が0.1～5、好ましくは0.2～4、さらに好ましくは0.3～3。

(2)クロム原子に対する成分（B）および成分（C）の合計モル比が0.2～6、好ましくは0.4～5、さらに好ましくは0.6～4。

(3)成分（B）と成分（C）のモル比が0.1～10、好ましくは0.2～5、さらに好ましくは0.3～3。

【0141】成分（B）および成分（C）の量的関係が上記の範囲内にある場合、エチレン重合活性は成分（B）および成分（C）を接触しない場合より向上する。また、水素をエチレンと共存させる重合条件下では耐クリープ性およびE S C Rが大きく向上する。上記の

範囲未満では水素をエチレンと共に存する重合条件下でも成分（B）および成分（C）を接触した効果が現われず、エチレン重合活性、耐クリープ性およびE S C Rは向上せず成分（B）および成分（C）を接触しない場合と変わらない。また、上記の範囲を超えると、成分（B）および成分（C）を全く接触させない場合に比べ、耐クリープ性およびE S C Rは向上するものの、エチレン重合活性が大幅に低下する。この活性低下の理由の詳細は不明であるが、過剰の成分（B）がクロム活性点と結合してエチレン重合反応を阻害しているためと考えられる。

【0142】成分（B）および成分（C）を成分（A）に接触させる方法としては、焼成活性化後の成分（A）とプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素溶媒を混合してスラリー状態とし、これに成分（B）および成分（C）、好ましくははじめに成分（B）、次に成分（C）を添加するのが好ましい。成分（B）および成分（C）は溶媒で希釈されなくてよいし、プロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素溶媒で希釈されてもよいが、上記不活性炭化水素溶媒で希釈されているものが好ましい。

【0143】焼成活性化後の成分（A）1 g当たりの溶媒量は任意の量を用いることができるが、少なくともスラリー状態で攪拌が行えるような量であることが好ましい。接触温度は0～150℃、好ましくは10～100℃、さらに好ましくは20～80℃、接触時間は5分～8時間、好ましくは30分～6時間、さらに好ましくは1～4時間である。はじめに成分（B）、次に成分（C）を添加する場合の各段階も同様の条件が好ましい。成分（B）および成分（C）は焼成活性化後に少なくとも一部が6価となった成分（A）のクロム原子と反応し、低原子価のクロム原子に還元される。これは焼成活性化後の成分（A）が6価のクロム原子特有のオレンジ色であるのに対して、成分（B）および成分（C）の接触後は緑色もしくは青緑色になることから容易に確認できる（3価または2価のクロム原子に還元されたものと推定される。）。

【0144】成分（B）および成分（C）の成分（A）への接触後、溶媒を減圧下で除去またはろ過によって分離することにより乾燥し、触媒を自由流動性の粉末として溶媒と分離することが好ましい。溶媒と分離しないで長時間保管していると、成分（B）および成分（C）を全く接触させない場合に比べ、耐クリープ性およびE S C Rは成分（B）および成分（C）を接触させた場合と同等に向上するが、経時劣化によりエチレン重合活性が

大幅に低下してしまう問題を生ずる。この理由の詳細も不明であるが、溶媒中では成分（A）のクロム活性点と成分（B）および成分（C）との反応が進行し続け、エチレン重合反応を阻害するような構造に変化するものと考えられる。従って、接触が終了したら速やかに溶媒を分離する必要がある。接触終了後、溶媒を分離し乾燥するのに要する時間は、接触時間の3倍以内、好ましくは2倍以内、さらに好ましくは1倍以内が好ましい。乾燥終了後の触媒はさらさらの自由流動性（free flowing）であることが好ましい。乾燥の目安としては、溶媒の残存質量が、触媒の細孔体積に溶媒の密度を掛けて得られた質量の1/10以下、好ましくは1/30、さらに好ましくは1/100以下になっていることが好ましい。

【0145】上記の触媒を用いて本発明のエチレン系重合体の製造を実施するに際しては、スラリー重合、溶液重合のような液相重合法あるいは気相重合法などが採用できる。液相重合法は通常炭化水素溶媒で実施される。炭化水素溶媒としてはプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの不活性炭化水素の単独または混合物が用いられる。

【0146】気相重合法は、不活性ガス共存下にて、流動床、攪拌床等の通常知られる重合法を採用でき、場合により重合熱除去の媒体を共存させる、いわゆるコンデンシングモードを採用することもできる。液相または気相重合法における重合温度は、一般的には0～300℃であり、実用的には20～200℃、好ましくは50～180℃、さらに好ましくは70～150℃である。反応器中の触媒濃度およびエチレン濃度は重合を進行させるのに十分な任意の濃度でよい。

【0147】本発明において、目的とする耐クリープ性およびE S C Rに優れたエチレン系重合体、特にプローア成形製品に適し、なかんずく大型プローア成形製品に適したエチレン系重合体を製造するためには、水素をエチレンと共に存させて重合を行なうことが必須である。水素は一般的には分子量を調節するためのいわゆる連鎖移動剤としての働きを有するが、本発明においては耐クリープ性およびE S C Rをそれぞれ向上させる働きも有し、このことは本発明の最も重要なポイントの一つである。水素が耐クリープ性およびE S C Rを向上させる効果を有することを明確に示した従来技術例は見当たらない。

【0148】水素の共存により、効果が得られる理由の詳細は不明であるが、本触媒によるエチレン重合において、特定の分子量域に適度な長さまたは数の長鎖分岐を導入する働きを有するため、あるいはα-オレフィンとの共重合による短鎖分岐の分布を変える働きを有するためと考えられる。

【0149】重合反応器中の水素濃度は、液相重合法の場合にはその液相中の濃度（%）（H cと略記する。）

と液相中のエチレン濃度（ETcと略記する。）とが、下記式：

【数5】 $1.0 \times 10^{-6} \leq Hc / ETc \leq 1.0 \times 10^{-2}$ 、好ましくは

$3.0 \times 10^{-6} \leq Hc / ETc \leq 8.0 \times 10^{-3}$ 、さらに好ましくは

$5.0 \times 10^{-6} \leq Hc / ETc \leq 5.0 \times 10^{-3}$

の関係を満たす条件で重合を行なう。

【0150】また、気相重合法の場合には重合反応器中の水素分圧（MPa）（Hpと略記する。）と重合反応器中のエチレン分圧（MPa）（ETpと略記する。）とが、下記式：

【数6】 $1.0 \times 10^{-4} \leq Hp / ETp \leq 1.0$ 、好ましくは

$3.0 \times 10^{-4} \leq Hp / ETp \leq 8.0 \times 10^{-1}$ 、さらに好ましくは

$5.0 \times 10^{-4} \leq Hp / ETp \leq 5.0 \times 10^{-1}$

の関係を満たす条件で重合を行なう。

【0151】エチレンと共に存在する水素とエチレンの濃度比または分圧比は、水素とエチレンの分圧比を変えることによって容易に調整することができる。前述したように水素は連鎖移動剤としての働きも有るのでHc／ETcまたはHp／ETpを変えた場合、同一HLMFRの製品を得るために重合温度をも変えなければならない。すなわち、Hc／ETcまたはHp／ETpを上げた場合には重合温度を下げ、Hc／ETcまたはHp／ETpを下げた場合には重合温度を上げなければならない。

【0152】Hc／ETcまたはHp／ETpの値が上記の範囲未満の場合、得られるエチレン系重合体は同一HLMFRにおいて耐クリープ性およびESCRは水素を共存させない場合と変わらず向上の効果が現われない。また、Hc／ETcまたはHp／ETpの値が上記の範囲を超える場合は、得られるエチレン系重合体は同一HLMFRにおいてエチレン重合活性が大幅に低下してしまう。

【0153】本発明の触媒を用いてエチレン重合を行うと、エチレンからα-オレフィンが副生し、さらにこのα-オレフィンがエチレンと共に重合するため、エチレンモノマーだけからエチレンとα-オレフィンの共重合体を得ることができる。α-オレフィンが副生するメカニズムは不明であるが、成分（C）を接触させない場合は副生が起こらないので、トリアルキルアルミニウム化合物により成分（A）の一部のクロム活性点がα-オレフィン副生の活性点に変換されていると考えられる。副生するα-オレフィンの種類としては1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどであり、特に1-ヘキセンの量が多い。従って、エチレンだけから得られるエチレン系重合体にはエチル分岐、n-ブチル分岐、n-ヘキシル分岐などの短鎖分岐、特にn-ブチル分岐が見られる。成分（A）のクロム原子に対する成分（C）のモル

比が高くなるにつれて得られるエチレン系重合体の密度は低下する傾向にあり、このモル比が高くなるにつれてα-オレフィンが副生する量が増えることがわかる。しかし副生するα-オレフィンだけでは所望する密度のエチレン系重合体が得られない場合には、必要に応じてブロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどのα-オレフィンを単独または2種類以上重合反応器に導入して共重合させることもできる。

【0154】得られるエチレン系重合体中のα-オレフィン含量は15mol%以下、好ましくは10mol%以下が望ましい。本発明では、エチレン系重合体として、HLMFRが0.1～1000g／10分、好ましくは0.5～500g／10分、密度が0.900～0.980g／cm<sup>3</sup>、好ましくは0.920～0.970g／cm<sup>3</sup>のものが得られるが、耐クリープ性およびESCRのバランスに優れるので特にブロー成形製品、なかんずく大型ブロー成形製品で大きな効果を発揮する。ブロー成形製品用のエチレン系重合体のHLMFRは1～100g／10分、特に大型ブロー成形製品用のエチレン系重合体は1～15g／10分である。ブロー成形製品用のエチレン系重合体は密度が0.935～0.955g／cm<sup>3</sup>、特に大型ブロー成形製品用のエチレン系重合体の密度は0.940～0.950g／cm<sup>3</sup>である。

【0155】さらに、重合方法としては、重合反応器を一つ用いてエチレン系重合体を製造する単段重合だけでなく、分子量分布を広げるために少なくとも二つの重合反応器を連結させて多段重合を行なうこともできる。多段重合の場合、二つの重合反応器を連結させ、第一段の重合反応器で重合して得られた反応混合物を続いて第二段の重合反応器に連続して供給する二段重合が好ましい。第一段の重合反応器より第二段の重合反応器への移送は連結管を通して差圧により第二段重合反応器からの重合反応混合物を連続的に排出することにより行なわれる。

【0156】水素濃度および/または重合温度を調節することにより、第一段重合反応器で高分子量成分、第二段重合反応器で低分子量成分、または第一段重合反応器で低分子量成分、第二段重合反応器で高分子量成分をそれぞれ製造するいずれの方法でもよいが、生産性の面から第一段重合反応器で高分子量成分、第二段重合反応器で低分子量成分を製造する方法が、第一段から第二段への移行にあたり中間の水素のフラッシュタンクを必要としないため好ましい。

【0157】第一段においては、エチレン単独または必要に応じてα-オレフィンとの共重合を、水素濃度のエチレン濃度に対する質量比または分圧比（Hc／ETcまたはHp／ETp）で分子量を調節しながら、またα-オレフィン濃度のエチレン濃度に対する質量比または分圧比で密度を調節しながら重合反応を行なう。

【0158】第二段においても、第一段から流れ込む反応混合物中の水素および／または必要に応じて第二段で供給した水素濃度のエチレン濃度に対する質量比または分圧比 ( $H_c / E T_c$  または  $H_p / E T_p$ ) により分子量を調節しながら、また第一段から流れ込む反応混合物中のα-オレフィンおよび／または必要に応じて第二段で供給したα-オレフィン濃度のエチレン濃度に対する質量比または分圧比により密度を調節しながら重合反応を行なう。第一段から流れ込む触媒により二段目で引き続き重合反応を行なうだけでなく、第二段で新たに触媒および／または有機アルミニウム化合物のような有機金属化合物を供給してもよい。

【0159】二段重合によって製造する場合の高分子量成分と低分子量成分の比率としては、高分子量成分が10～90質量部、低分子量成分が90～10質量部、好ましくは高分子量成分が20～80質量部、低分子量成分が80～20質量部、さらに好ましくは高分子量成分が30～70質量部、低分子量成分が70～30質量部である。また、高分子量成分のHLMFRは、0.01～100g／10分、好ましくは0.01～50g／10分、低分子量成分のMFRは、10～1000g／10分、好ましくは10～500g／10分である。

【0160】二段重合で得られるエチレン系重合体のHLMFRは、0.1～1000g／10分、好ましくは0.5～500g／10分であるが、ブロー成形製品用樹脂としては1～100g／10分、特に大型ブロー成形製品用樹脂としては1～15g／10分である。二段重合で得られるエチレン系重合体の密度は、0.900～0.980g／cm<sup>3</sup>、好ましくは0.920～0.970g／cm<sup>3</sup>であるが、ブロー成形製品用樹脂としては0.935～0.955g／cm<sup>3</sup>、特に大型ブロー成形製品用樹脂としては0.940～0.950g／cm<sup>3</sup>である。得られたエチレン系重合体は混練することが好ましい。混練は単軸または二軸の押出機または連続式混練機を用いて行なわれる。

### 【0161】

【実施例】以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例において使用した測定方法は以下の通りである。

【0162】a) 液相中の水素およびエチレン濃度の定量：液相重合法の場合の液相中の水素濃度およびエチレン濃度はJIS K 2301(1992年版)に従い、触媒を導入しない状態で予め各実施例、比較例条件の重合温度、水素分圧、エチレン分圧での水素濃度およびエチレン濃度をガスクロマトグラ法で分析し定量した。オートクレーブまたは反応器内の溶液を少量抜き出して気化させ、島津製作所製ガスクロマトグラフGC-14Aを用い、前記JISの10頁、表2、カラム組合せBの分析条件にて、熱伝導度検出器のより水素濃度およびエチレン濃度を定量した。

【0163】b) 物性測定のためのポリマー前処理：東洋精機製作所(株)製プラストグラフ(ラボプラストミルME 25；ローラー形状はR 608型)を用い、添加剤としてチバガイギー社製イルガノックスB 225を0.2%添加し、窒素雰囲気下190℃で7分間混練した。

c) メルトフローレート(HLMFR)：JIS K-7210(1996年版)の表1、条件7に従い、温度190℃、荷重211Nにおける測定値をHLMFRとして示した。

d) 密度：JIS K-7112(1996年版)に従い測定した。

【0164】e) 分子量分布( $M_w / M_n$ )：生成エチレン系重合体について下記の条件でゲル透過クロマトグラフ(GPC)を行ない、数平均分子量( $M_n$ )および質量平均分子量( $M_w$ )を求めた。

[ゲル透過クロマトグラフ測定条件]

装置：WATERS 150Cモデル、

カラム：Shodex-HT806M、

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン、

温度：135℃、

単分散ポリスチレンフラクションを用いてユニバーサル評定。 $M_w$ の $M_n$ に対する比率( $M_w / M_n$ )で示される分子量分布( $M_w / M_n$ が大きいほど分子量分布が広い)については、「サイズ排除クロマトグラフィー(高分子の高速液体クロマトグラフィー)」(森定雄著、共立出版、96頁)に記載された分子量と検出器感度の式にn-アルカンおよび $M_w / M_n \leq 1.2$ の分別直鎖ポリエチレンのデータを当てはめて、次式で示される分子量Mの感度を求め、サンプル実測値の補正を行なった。

【数7】分子量Mの感度 =  $a + b / M$

(a, bは定数で、a=1.032, b=189.2)

【0165】f) 耐クリープ性：JIS K-6774(1996年版)に従って全周ノッチ式引張クリープ測定(短期試験)を行ない、応力60kg/cm<sup>2</sup>における破断時間を耐クリープ性の値とした。

g) 耐環境応力亀裂(ESCR)：JIS K-6760(1996年版)に従って測定したBTI法によるF50値をESCR(hr)の値とした。

### 【0166】実施例1

(1) 固体クロム触媒成分(A)の調製

500mLのビーカーに富士シリシア社製CARiACT P-6グレードのシリカ(比表面積450m<sup>2</sup>/g、細孔体積1.3cm<sup>3</sup>/g、平均粒径40μm)20gを入れ、純水50mLを加えてスラリーとした。無水三酸化クロム(和光純薬製)0.40gを10mLの純水に溶解した溶液を攪拌しながらこれに加え、室温で1時間攪拌した。デカンテーションにより水を除き、110℃の定温乾燥器で12時間乾燥し、水分を飛ばした。得られた粉末15gを多孔板皿付き、管径3cmの石英ガラス管に入れ、円筒状焼成用電気炉にセットし、1.0L/

分の流速でモレキュラーシーブスを通した空気にて流動化させ、600°Cで18時間焼成活性化を行なった。6価のクロム原子を含有することを示すオレンジ色のクロム触媒が得られた。元素分析の結果クロム原子担持量は1.01%であった。Fisons Instruments S. p. A. 社製Sorptomatic SO 1990を用いて、真空中で200°C、1時間前処理を行なってから窒素吸着によるBET法 (S. J. Gregg著, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Edition, 42頁, Academic Press, 1982年) で比表面積を測定したところ、440 m<sup>2</sup>/g であった。

**【0167】(2) 成分(B) (ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシド) の合成**

予め窒素置換した100 mLのフラスコに、蒸留精製したヘキサン48 mLおよび東ソー・アクゾ社製トリn-ブチルアルミニウム1.22 mL (5 mmol) を入れ溶解させた。この溶液に和光純薬製メトキシエタノール0.39 mL (5 mmol) をゆっくり滴下した。滴下終了後、加熱してヘキサンを還流させ、2時間反応させた。反応終了後、0.1 mol/Lのジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドのヘキサン溶液としてこのまま用いた。

**【0168】(3) 触媒の調製**

予め窒素置換した100 mLのフラスコに、上記(1)で得られた成分(A) 2 gを入れ、蒸留精製したヘキサン30 mLを加えスラリーとした。上記(2)で得られた成分(B)の溶液を3.9 mL (Al/Crモル比=1) 添加し、40°Cで1時間攪拌した。次に成分(C)として東ソー・アクゾ社製トリn-ブチルアルミニウムの0.1 mol/Lのヘキサン溶液を3.9 mL (Al/Crモル比=1) 添加し、さらに40°Cで1時間攪拌した。攪拌終了後直ちに減圧下で30分かけて溶媒を除去し、さらさらの自由流動性(free flowing)の触媒を得た。触媒は6価のクロムが還元され緑色を示した。

**【0169】(4) 重合**

充分に窒素置換した1.5 Lのオートクレーブに上記(3)で得られた触媒50 mgおよびイソブタン0.7 Lを仕込み、内温を102°Cまで昇温した。水素を0.1 MPa導入した後、1-ヘキセン4 gをエチレンで加压導入し、エチレン分圧を1.4 MPa (Hc/ETc=8.4 × 10<sup>-4</sup>)となるように保しながら、102°Cで1時間重合を行なった。ついで内容ガスを系外に放出することにより重合を終結した。その結果、170 gのポリエチレンが得られた。触媒1 g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3400 g/g · hrであった。物性(HLM FR、密度、分子量(Mn、Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、耐クリープ性(破断時間)、ESCR)の測定結果を表1に示す。

**【0170】実施例2**

(1) 成分(B) (ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシド) の合成 予め窒素置換した100 mLのフ

ラスコに、蒸留精製したヘキサン48 mLおよび東ソー・アクゾ社製トリn-ブチルアルミニウム1.22 mL (5 mmol) を入れ、溶解させた。この溶液に和光純薬製テトラヒドロフルフラニルアルコール0.48 mL (5 mmol) をゆっくり滴下した。滴下終了後、加熱してヘキサンを還流させ、2時間反応させた。反応終了後、0.1 mol/Lのジn-ブチルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシドのヘキサン溶液としてこのまま用いた。

**【0171】(2) 触媒の調製および重合**

ジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの代わりに、成分(B)として上記(1)で合成したジn-ブチルアルミニウム-2-テトラヒドロフラニルメトキシドの0.1 mol/Lのヘキサン溶液を3.9 mL (Al/Crモル比=1) 添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、155 gのポリエチレンが得られた。触媒1 g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3100 g/g · hrであった。物性測定結果を表1に示す。

**【0172】実施例3**

(1) 成分(B) (ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドの合成) 予め窒素置換した100 mLのフラスコに、蒸留精製したヘキサン48 mLおよび東ソー・アクゾ社製トリn-ブチルアルミニウム1.22 mL (5 mmol) を入れ溶解させた。この溶液に和光純薬製ジメチルアミノエタノール0.50 mL (5 mmol) をゆっくり滴下した。滴下終了後、加熱してヘキサンを還流させ、2時間反応させた。反応終了後、0.1 mol/Lのジn-ブチルアルミニウムジメチルアミノエトキシドのヘキサン溶液としてこのまま用いた。

**【0173】(2) 触媒の調製および重合**

ジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの代わりに、成分(B)として上記(1)で合成したジn-ブチルアルミニウムジメチルアミノエトキシドの0.1 mol/Lのヘキサン溶液を3.9 mL (Al/Crモル比=1) 添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、160 gのポリエチレンが得られた。触媒1 g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3200 g/g · hrであった。物性測定結果を表1に示す。

**【0174】実施例4**

(1) 成分(B) の合成

予め窒素置換した100 mLのフラスコに、蒸留精製したヘキサン48 mLおよび東ソー・アクゾ社製トリn-ブチルアルミニウム1.22 mL (5 mmol) を入れ、溶解させた。この溶液に東京化成製1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン0.59 mL (5 mmol) をゆっくり滴下した。滴下終了後、加熱してヘキサンを還流させ、2時間反応させた。反応終了後、0.1 mol/Lのジn-ブチルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシドのヘ

キサン溶液としてこのまま用いた。

**【0175】(2)触媒の調製および重合**  
ジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの代わりに、成分（B）として上記（1）で合成したジn-ブチルアルミニウム-1-ピロリジンエトキシドの $0.1\text{mol}/\text{L}$ のヘキサン溶液を $3.9\text{ml}$  ( $\text{A}_1/\text{C}_r$  モル比=1) 添加した以外は全て実施例1（3）と同様に触媒を調製し、実施例1（4）と同様に重合を行なった。その結果、 $165\text{g}$  のポリエチレンが得られた。触媒 $1\text{g}$ 当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は $3300\text{g/g}\cdot\text{hr}$ であった。物性測定結果を表1に示す。

#### **【0176】実施例5**

トリn-ブチルアルミニウムの代わりに、成分（C）（トリアルキルアルミニウム）として東ソー・アクゾ社製トリエチルアルミニウムの $0.1\text{mol}/\text{L}$ のヘキサン溶液を $3.9\text{ml}$  ( $\text{A}_1/\text{C}_r$  モル比=1) 添加した以外は全て実施例1（3）と同様に触媒を調製し、実施例1（4）と同様に重合を行なった。その結果、 $165\text{g}$  のポリエチレンが得られた。触媒 $1\text{g}$ 当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は $3300\text{g/g}\cdot\text{hr}$ であった。物性測定結果を表1に示す。

#### **【0177】実施例6**

トリn-ブチルアルミニウムの代わりに、成分（C）（として東ソー・アクゾ社製トリイソブチルアルミニウムの $0.1\text{mol}/\text{L}$ のヘキサン溶液を $3.9\text{ml}$  ( $\text{A}_1/\text{C}_r$  モル比=1) 添加した以外は全て実施例1（3）と同様に触媒を調製し、実施例1（4）と同様に重合を行なった。その結果、 $170\text{g}$  のポリエチレンが得られた。触媒 $1\text{g}$ 当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は $3400\text{g/g}\cdot\text{hr}$ であった。物性測定結果を表1に示す。

#### **【0178】実施例7**

トリn-ブチルアルミニウムの代わりに、成分（C）（トリアルキルアルミニウム）として東ソー・アクゾ社製トリヘキシルアルミニウムの $0.1\text{mol}/\text{L}$ のヘキサン溶液を $3.9\text{ml}$  ( $\text{A}_1/\text{C}_r$  モル比=1) 添加した以外は全て実施例1（3）と同様に触媒を調製し、実施例1（4）と同様に重合を行なった。その結果、 $160\text{g}$  のポリエチレンが得られた。触媒 $1\text{g}$ 当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は $3200\text{g/g}\cdot\text{hr}$ であった。物性測定結果を表1に示す。

#### **【0179】実施例8**

実施例1（1）において成分（A）の焼成活性化の温度を $500^\circ\text{C}$ に変え（実施例1（1）と同様に窒素吸着によるBET法で比表面積を測定すると $450\text{m}^2/\text{g}$ であった。）、この成分（A）を用いた以外は全て実施例1（3）と同様に触媒を調製し、水素導入量を $0.3\text{MPa}$ 、 $1-\text{ヘキセン}$ 導入量を $2.5\text{g}$ 、重合温度を $105^\circ\text{C}$ にそれぞれ変えた以外は全て実施例1（4）と同様に重合を行なった（ $\text{Hc/Etc}=2.7\times 10^{-3}$ ）。その結果、 $140\text{g}$  のポリエチレンが得られた。触媒 $1\text{g}$ 当

り、重合時間1時間当たりの重合活性は $2800\text{g/g}\cdot\text{hr}$ であった。物性測定結果を表1に示す。

#### **【0180】実施例9**

実施例1（1）において成分（A）の焼成活性化の温度を $700^\circ\text{C}$ に変え（実施例1（1）と同様に窒素吸着によるBET法で比表面積を測定すると $440\text{m}^2/\text{g}$ であった。）、この成分（A）を用いた以外は全て実施例1（3）と同様に触媒を調製し、重合温度を $95^\circ\text{C}$ に変えた以外は全て実施例1（4）と同様に重合を行なった（ $\text{Hc/Etc}=7.6\times 10^{-4}$ ）。その結果、 $150\text{g}$  のポリエチレンが得られた。触媒 $1\text{g}$ 当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は $3000\text{g/g}\cdot\text{hr}$ であった。物性測定結果を表1に示す。

#### **【0181】実施例10**

成分（B）としてジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの $0.1\text{mol}/\text{L}$ のヘキサン溶液の添加量を $7.8\text{ml}$  ( $\text{A}_1/\text{C}_r$  モル比=2) に変えた以外は全て実施例1（3）と同様に触媒を調製し、重合温度を $100^\circ\text{C}$ 、 $1-\text{ヘキセン}$ の導入量を $6\text{g}$ にそれぞれ変えた以外は全て実施例1（4）と同様に重合を行なった（ $\text{Hc/Etc}=8.1\times 10^{-4}$ ）。その結果、 $140\text{g}$  のポリエチレンが得られた。触媒 $1\text{g}$ 当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は $2800\text{g/g}\cdot\text{hr}$ であった。物性測定結果を表1に示す。

#### **【0182】実施例11**

成分（C）としてトリn-ブチルアルミニウムの $0.1\text{mol}/\text{L}$ のヘキサン溶液の添加量を $7.8\text{ml}$  ( $\text{A}_1/\text{C}_r$  モル比=2) に変えた以外は全て実施例1（3）と同様に触媒を調製し、 $1-\text{ヘキセン}$ の導入量を $0.2\text{g}$ 、重合温度を $105^\circ\text{C}$ に変えた以外は全て実施例1（4）と同様に重合を行なった（ $\text{Hc/Etc}=8.9\times 10^{-4}$ ）。その結果、 $190\text{g}$  のポリエチレンが得られた。触媒 $1\text{g}$ 当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は $3800\text{g/g}\cdot\text{hr}$ であった。物性測定結果を表1に示す。

#### **【0183】実施例12**

成分（B）としてジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの $0.1\text{mol}/\text{L}$ のヘキサン溶液の添加量を $7.8\text{ml}$  ( $\text{A}_1/\text{C}_r$  モル比=2) に変え、さらに成分（C）としてトリn-ブチルアルミニウムの $0.1\text{mol}/\text{L}$ のヘキサン溶液の添加量を $7.8\text{ml}$  ( $\text{A}_1/\text{C}_r$  モル比=2) に変えた以外は全て実施例1（3）と同様に触媒を調製し、重合温度を $105^\circ\text{C}$ 、 $1-\text{ヘキセン}$ の導入量を $1\text{g}$ にそれぞれ変えた以外は全て実施例1（4）と同様に重合を行なった（ $\text{Hc/Etc}=8.9\times 10^{-4}$ ）。その結果、 $135\text{g}$  のポリエチレンが得られた。触媒 $1\text{g}$ 当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は $2700\text{g/g}\cdot\text{hr}$ であった。物性測定結果を表1に示す。

#### **【0184】実施例13**

実施例1(3)の触媒を用い、水素導入量を0.3MPa、1-ヘキセン導入量を6g、重合温度を98℃にそれぞれ変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった( $H_c/E_Tc = 7.9 \times 10^{-4}$ )。その結果、150gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3000g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

#### 【0185】実施例14

##### (1) 成分(A)の調製

W.R.Grace社から購入したHA30W触媒(クロム担持量=1.0%、比表面積500m<sup>2</sup>/g、細孔体積1.5cm<sup>3</sup>/g、平均粒径70μm)を実施例1(1)と同様に600℃で18時間焼成活性化を行なった。元素分析を行なうとクロム原子担持量は0.99%であった。実施例1(1)と同様に窒素吸着によるBET法で比表面積を測定すると、420m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0186】(2)触媒の調製

実施例1(3)において、成分(A)として上記(1)で得られた触媒を用い、成分(B)としてジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.8ml(A1/Crモル比=1)、成分(C)としてトリn-ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.8ml(A1/Crモル比=1)それぞれ添加した以外は全く同様に触媒を調製した。触媒は6価のクロムが還元され緑色を示した。

#### 【0187】(3)重合

上記(2)で得られた触媒を用いた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、165gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3300g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

#### 【0188】実施例15: 気相重合

G.Mabilonら著、Eur. Polym. J., Volume 21, 245頁、1985年に記載されている流動床反応器と同様の垂直振動型反応器(容量1500cm<sup>3</sup>、直径50mm、振動速度420回/分(7Hz)、振動距離6cm)を作成し気相重合を行なった。予め窒素置換した反応器に、実施例1(3)で得た触媒20mgを窒素雰囲気下でアンプルに封入したものを入れ、104℃まで加熱してから0.017MPaの水素を導入した後、1-ヘキセン3gを1.4MPaのエチレンで加圧導入し、振動を開始しアンプルを割ることによって重合を開始した。反応器内のエチレン分圧を1.4MPaに維持するように、フレキシブル継ぎ手を経由して必要に応じてエチレンを送給した( $H_p/E_Tp = 1.2 \times 10^{-2}$ )。105℃で15分間、重合を行なった後エチレン送給を中止し、反応器を室温まで冷却し、ガス抜きし、内容物を取り出した。その結果、16gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3200g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

#### 【0189】実施例16: 二段重合

内容積200Lの第一段反応器にイソブタンを120L/hr、実施例1(3)で得られた触媒を5g/hrの速度で連続的に供給し、反応器内容物を所要速度で排出しながら、101℃において液相中の水素濃度のエチレン濃度に対する質量比( $H_c/E_Tc$ )を $8.3 \times 10^{-4}$ 、液相中の1-ヘキセン濃度のエチレン濃度に対する質量比を0.13に保つようにエチレン、水素、1-ヘキセンを供給し、全圧4.1MPa、平均滞留時間0.9hrの条件で、液充満の状態で連続的に第一段重合を行なった。生成した共重合体を含むイソブタンのスラリーをそのまま内容積400Lの第二段反応器に全量、内径50mmの連結管を通して導入し、触媒を追加することなく、103℃においてイソブタン(55L/hr)、エチレンおよび水素( $H_c/E_Tc = 8.5 \times 10^{-4}$ )を供給し、全圧4.1MPa、平均滞留時間1.1hrの条件で第二段重合を行ないポリエチレンを得た。第一段の高分子量成分の比率は48質量部、第二段の低分子量成分の比率は52質量部であった。また第一段目の触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3600g/g・hr、第二段目の触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3300g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

#### 【0190】実施例17

充分に窒素置換した1.5Lのオートクレーブに実施例1(1)で得られた成分(A)50mgおよびイソブタン0.7Lを仕込み、内温を105℃まで昇温した。水素を0.1MPa導入した後、成分(B)としてジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液0.19mL(A1/Crモル比=2)、次に成分(C)としてトリn-ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液0.19mL(A1/Crモル比=2)をエチレンで加圧導入し、エチレン分圧を1.4MPa( $H_c/E_Tc = 8.9 \times 10^{-4}$ )となるように保ちながら、105℃で実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、70gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は1400g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

#### 【0191】実施例18

実施例1(3)において、成分(B)および成分(C)の添加を終了し40℃、2時間攪拌後、スラリー状態のまま室温で96時間放置してから減圧下で溶媒を除去し、さらさらの自由流動性(free flowing)の触媒を得た。この触媒を用いた以外は、実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、60gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は1200g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。

#### 【0192】比較例1

成分(B)および成分(C)による処理を全く行なわず

に、実施例1(1)の成分(A)のみを50mg用い、1-ヘキセンの導入量を5gに変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、130gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は2600g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ活性が低下し、耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

#### 【0193】比較例2

成分(C)による処理を全く行なわない以外は実施例1(3)と同様に触媒を調製し、この触媒を50mg用いた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、85gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は1700g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ活性が大幅に低下し、耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

#### 【0194】比較例3

成分(B)による処理を全く行なわない以外は実施例1(3)と同様に触媒を調製し、この触媒を50mg用いた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、240gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は4800g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ活性が向上し、比較例1および2に比べESCRが向上するものの、実施例1に比べ耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

#### 【0195】比較例4

実施例1(4)において、水素を全く導入せず(Hc/ETc=0)、重合温度を103℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、175gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3500g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

#### 【0196】比較例5

##### (1) 成分(A)の調製

実施例1(1)のP-6グレードのシリカの代わりに、富士シリシア社製P-10グレードのシリカ(比表面積300m<sup>2</sup>/g、細孔体積1.5cm<sup>3</sup>/g、平均粒径4.0μm)を用いた以外は全て実施例1(1)と同様に成分(A)を調製し、焼成活性化を行なった。元素分析を行なうとクロム原子担持量は0.98%であった。実施例1(1)と同様に窒素吸着によるBET法で比表面積を測定すると、290m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0197】(2) 触媒の調製

実施例1(3)において、成分(A)として上記(1)で得られた触媒を用い、成分(B)としてジn-ブチルアミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液を7.5mL(A1/Crモル比=2)、成分(C)としてトリn-ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液を1.0mL(A1/Crモル比=2)それぞれ添加した以外は同様に触媒を調製した。触媒は6価のクロムが還元され緑色を示した。

1/Lのヘキサン溶液を7.5mL(A1/Crモル比=2)それぞれ添加した以外は同様に触媒を調製した。触媒は6価のクロムが還元され緑色を示した。

#### 【0198】(3) 重合

上記(2)で得られた触媒50mgを用い、1-ヘキセンの導入量を0.2g、重合温度を96℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった(Hc/ETc=8.1×10<sup>-4</sup>)。その結果、40gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は800g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ、耐クリープ性およびESCRはあまり変わらないものの、活性が激減した。

#### 【0199】比較例6

成分(B)としてジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を0.19mL(A1/Crモル比=0.05)、成分(C)としてトリn-ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を0.19mL(A1/Crモル比=0.05)にそれぞれえた以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、重合温度を103℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった(Hc/ETc=8.5×10<sup>-4</sup>)。その結果、135gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は2700g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

#### 【0200】比較例7

成分(B)としてジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を19.4mL(A1/Crモル比=5)、成分(C)としてトリn-ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液の添加量を19.4mL(A1/Crモル比=5)にそれぞれえた以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、1-ヘキセンの導入量を0.2g、重合温度を90℃に変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった(Hc/ETc=7.0×10<sup>-4</sup>)。その結果、30gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は600g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ、耐クリープ性およびESCRはあまり変わらないものの、活性は激減した。

#### 【0201】比較例8

実施例1(3)の触媒50mgを用い、微量水素ボンベにてエチレン分圧1.4MPaの時にHc/ETc=8.1×10<sup>-7</sup>となるように水素を微量導入した以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、175gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3500g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べESCRおよび耐衝撃性が劣っていた。

### 【0202】比較例9

実施例1(3)の触媒50mgを用い、水素導入量を1.5MPa ( $H_c/E_Tc = 1.3 \times 10^{-2}$ )、重合温度を95°C、1-ヘキセン添加量を6gにそれぞれ変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、45gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は900g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ、耐クリープ性およびESCRはあまり変わらないものの、活性は激減した。

### 【0203】比較例10

実施例14(1)で焼成活性化したHA30W触媒50mgを用い、1-ヘキセン添加量を5gに変えた以外は、全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、125gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は2500g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例14に比べ活性が低下し、耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

### 【0204】比較例11

実施例14(3)で得た成分(A)および成分(B)で処理したHA30W触媒50mgを用い、水素を全く導入せず( $H_c/E_Tc = 0$ )、重合温度を103°Cに変えた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった。その結果、170gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3400g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例14に比べESCRおよび耐衝撃性が劣っていた。

### 【0205】比較例12

#### (1) 成分(A)の調製

W.R.Grace社から購入したフィリップス触媒として96.9ID触媒(クロム担持量=1.0%、比表面積310m<sup>2</sup>/g、細孔体積1.2cm<sup>3</sup>/g、平均粒径8.0μm)を実施例1(1)と同様に600°Cで18時間焼成活性化を行なった。元素分析を行なうとクロム原子担持量は1.02%であった。実施例1(1)と同様に窒素吸着によるBET法で比表面積を測定すると、280m<sup>2</sup>/gであった。

### 【0206】(2) 触媒の調製

実施例1(3)において、成分(A)として上記(1)で得られた触媒を用い、成分(B)としてジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9mL ( $A_1/C_r$ モル比=1)、成分(C)としてトリn-ブチルアルミニウムの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9mL ( $A_1/C_r$ モル比=1)それぞれ添加した以外は実施例1(3)と同様に触媒を調製した。触媒は6価のクロムが還元され緑色を示した。

### 【0207】(3) 重合

上記(2)で得られた触媒50mgを用い、重合温度を

100°Cにえた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった( $H_c/E_Tc = 8.1 \times 10^{-4}$ )。その結果、35gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は700g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ、耐クリープ性およびESCRはあまり変わらないものの、活性が激減した。

### 【0208】比較例13

#### (1) 成分(B)の合成

予め窒素置換した100mLのフラスコに、蒸留精製したヘキサン48mLおよび東ソー・アクゾ社製トリn-ブチルアルミニウム1.22mL (5mmol)を入れ、溶解させた。この溶液にモレキュラーシーブで充分乾燥し、蒸留精製した和光純薬製脱水エタノール0.29mL (5mmol)をゆっくり滴下した。滴下終了後、加熱してヘキサンを還流させ、2時間反応させた。反応終了後、0.1mol/Lのジn-ブチルアルミニウムエトキシドのヘキサン溶液としてこのまま用いた。

### 【0209】(2) 触媒の調製および重合

ジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの代わりに、成分(B)として上記(1)で合成したジn-ブチルアルミニウムエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9mL ( $A_1/C_r$ モル比=1)添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、重合温度を100°Cにえた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった( $H_c/E_Tc = 8.1 \times 10^{-4}$ )。その結果、165gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は3300g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。比較例1および2に比べESCRが向上するものの、実施例1に比べ耐クリープ性およびESCRが劣っていた。

### 【0210】比較例14

成分(B)としてジn-ブチルアルミニウムメトキシエトキシドの代わりに変性有機アルミニウム化合物として東ソー・アクゾ社製ブチル化メチルアルモキサン(商品名MMAO)の0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9mL ( $A_1/C_r$ モル比=1)、成分(C)としてトリn-ブチルアルミニウムの代わりにヒドロカルビルアルミニウムヒドロカルビルオキシドとして東ソー・アクゾ社製ジエチルアルミニウムエトキシドの0.1mol/Lのヘキサン溶液を3.9mL ( $A_1/C_r$ モル比=1)をそれぞれ添加した以外は全て実施例1(3)と同様に触媒を調製し、1-ヘキセンの導入量を6g、重合温度を105°Cにえた以外は全て実施例1(4)と同様に重合を行なった( $H_c/E_Tc = 8.9 \times 10^{-4}$ )。その結果、50gのポリエチレンが得られた。触媒1g当たり、重合時間1時間当たりの重合活性は1000g/g・hrであった。物性測定結果を表1に示す。実施例1に比べ活性が大幅に低下し、ESCRはあまり変わらないものの、実施例1に比べ耐クリープ性が劣っていた。

表 1

実施例番号	成分(A)			成分(B)		成分(C)	
	構成	焼成活性化温(℃)	比表面積(m <sup>2</sup> /g)	種類	Al/Cr摩比	種類	Al/Cr摩比
1	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
2	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CHOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
3	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> )	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
4	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
5	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	Et <sub>2</sub> Al	1
6	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	i-Bu <sub>3</sub> Al	1
7	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Hx <sub>3</sub> Al	1
8	P-6/CrO <sub>3</sub>	500	450	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
9	P-6/CrO <sub>3</sub>	700	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
10	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
11	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
12	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
13	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
14	HA30W	600	420	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
15	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
16	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
17	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
18	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 1	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	—	0	—	0
比較例 2	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	—	0
比較例 3	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	—	0	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 4	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 5	P-10/CrO <sub>3</sub>	600	290	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	2	n-Bu <sub>3</sub> Al	2
比較例 6	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	0.05	n-Bu <sub>3</sub> Al	0.05
比較例 7	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	5	n-Bu <sub>3</sub> Al	5
比較例 8	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 9	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 10	HA30W	600	420	—	0	—	0
比較例 11	HA30W	600	420	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 12	969ID	600	280	n-Bu <sub>2</sub> Al(OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 13	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	Et <sub>2</sub> Al(OEt)	1	n-Bu <sub>3</sub> Al	1
比較例 14	P-6/CrO <sub>3</sub>	600	440	MMAO	1	Et <sub>2</sub> Al(OEt)	1

P - 6 : シリカ(比表面積 450m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.3cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 40 μ m)HA30W : クロム触媒(クロム担持量=1.0%、比表面積 500m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.5cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 70 μ m)P - 10 : シリカ(比表面積 300m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.5cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 40 μ m)【0212】 969ID : フィリップス触媒(クロム担持量=1.0%、比表面積 310m<sup>2</sup>/g、細孔体積 1.2cm<sup>3</sup>/g、平均粒径 80 μ m)

表 1(続き)

実施例番号	水素分圧(MPa)	Hc/ETc (又は Hp/ETp)	重合温度(℃)	1-ヘキサン 添加量(g)	その他条件
1	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
2	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
3	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
4	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
5	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
6	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
7	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
8	0.3	$2.7 \times 10^{-3}$	105	2.5	
9	0.1	$7.6 \times 10^{-4}$	95	4	
10	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	100	6	
11	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	0.2	
12	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	1	
13	0.3	$7.9 \times 10^{-4}$	98	6	
14	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
15	0.017	$1.2 \times 10^{-2}$ *	105	3	気相重合
16		1段目 $8.3 \times 10^{-4}$ 2段目 $8.5 \times 10^{-4}$	1段目 101 2段目 103	1-ヘキサン/エチレン 重量比=0.13	二段重合
17	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	1	有機アルミニウムを 重合時添加
18	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	触媒をすぐに乾燥 せず 96hr 放置
比較例 1	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	5	
比較例 2	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
比較例 3	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	4	
比較例 4	0	0	103	4	
比較例 5	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	96	0.2	
比較例 6	0.1	$8.5 \times 10^{-4}$	103	4	
比較例 7	0.1	$7.0 \times 10^{-4}$	90	0.2	
比較例 8		$8.1 \times 10^{-7}$	102	4	
比較例 9	1.5	$1.3 \times 10^{-2}$	95	6	
比較例 10	0.1	$8.4 \times 10^{-4}$	102	5	
比較例 11	0	0	103	4	
比較例 12	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	100	4	
比較例 13	0.1	$8.1 \times 10^{-4}$	100	4	
比較例 14	0.1	$8.9 \times 10^{-4}$	105	6	

\*印は Hp/ETp、他は Hc/ETc の値を示す。

【0213】

【表3】

表 1(続き)

実施例番号	活性(g/g·hr)	HLMFR(g/10min)	密度(g/cm <sup>3</sup> )	Mn(×10 <sup>4</sup> )	Mw(×10 <sup>4</sup> )	Mw/Mn	破断時間(hr)	ESCR(hr)
1	3400	6.1	0.944	2.1	35.2	16.8	74	420
2	3100	6.3	0.944	2.0	34.9	17.5	75	420
3	3200	5.9	0.943	2.2	37.8	17.2	76	410
4	3300	6.2	0.942	2.1	35.3	16.8	74	430
5	3300	6.2	0.944	2.1	37.8	18.0	72	440
6	3400	6.0	0.944	2.2	38.7	17.6	73	430
7	3200	6.1	0.943	2.0	34.0	17.0	74	410
8	2800	5.8	0.942	1.8	35.6	19.8	78	440
9	3000	6.3	0.942	2.8	35.4	12.6	66	400
10	2800	6.3	0.944	2.3	40.9	17.8	74	420
11	3800	5.9	0.944	2.2	39.6	18.0	72	420
12	2700	5.8	0.944	1.8	36.0	20.0	76	440
13	3000	6.1	0.943	2.0	34.6	17.3	74	420
14	3300	6.3	0.944	2.1	35.6	17.0	75	410
15	3200	6.1	0.943	2.4	35.4	14.8	72	400
16	1段目 3600 2段目 3300	6.0	0.943	1.8	36.8	20.4	80	460
17	1400	5.8	0.943	1.6	35.2	22.0	72	410
18	1200	5.9	0.944	1.9	35.4	18.6	70	400
比較例 1	2600	5.9	0.944	2.2	35.8	16.3	25	140
比較例 2	1700	6.1	0.943	2.1	35.6	17.0	24	140
比較例 3	4800	6.0	0.944	2.0	34.8	17.4	26	240
比較例 4	3500	6.3	0.944	2.3	36.7	16.0	24	160
比較例 5	800	6.2	0.943	1.5	35.0	23.3	70	390
比較例 6	2700	6.0	0.942	2.3	36.0	15.7	30	170
比較例 7	600	5.8	0.942	1.2	34.9	29.1	72	400
比較例 8	3500	6.1	0.943	2.4	36.6	15.3	32	160
比較例 9	900	5.7	0.943	2.5	36.4	14.6	72	410
比較例 10	2500	5.7	0.944	2.2	36.3	16.5	30	140
比較例 11	3400	6.0	0.942	2.0	35.5	17.8	25	160
比較例 12	700	5.9	0.943	2.1	34.8	16.6	65	380
比較例 13	3300	6.2	0.944	2.1	35.8	17.0	26	240
比較例 14	1000	6.1	0.943	1.2	35.2	29.3	22	400

## 【0214】

【発明の効果】本発明の方法に従い、固体クロム触媒成分（フィリップス触媒）、ジアルキルアルミニウム官能基含有アルコキシドおよびトリアルキルアルミニウムからなる触媒を用い、水素をエチレンと共に重合を行なうことにより、耐クリープ性およびE S C Rに優れ、特にブロー成形製品に適し、なかんずく大型ブロー

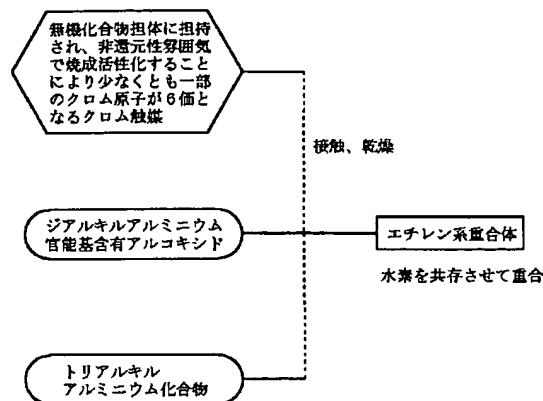
成形製品に適したエチレン系重合体を効率的に製造することができる。

## 【0215】

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のエチレン系重合体製造用触媒調製のフローチャート図である。

【図1】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J028 AA01A AB00A AC42A AC43A  
BA01A BA01B BA02A BB01A  
BB01B BB02A BC15A BC15B  
BC24A BC24B BC28A BC28B  
CA25A CA27A CA28A CA29A  
DB06A EB02 EB04 EB05  
EB07 EB08 EB09 EB10 EC01  
EC02 FA04 FA09 GA01 GA05  
GA06 GA07 GA08 GB01